

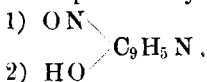
344. J. Mathëus: Ueber ein neues Chinolinchinolin.

[Aus dem chem.-techn. Laboratorium der Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Anschliessend an meine Arbeit über einige Azofarbstoffe der Oxychinoline ¹⁾ folgt hier die Beschreibung des dort am Schlusse erwähnten Chinons. Um das zu dessen Darstellung nöthige Amido-oxychinolin auf einfacherem Wege zu erhalten, ging ich von der Nitrosoverbindung aus und stellte nebenbei auch die betreffende Nitroverbindung des Paraoxychinolins dar.

Orthonitrosoparaoxychinolin,

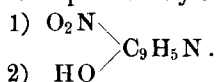


Paraoxychinolin (1 Mol.) wurde in verdünnter Salzsäure (2 Mol.) gelöst und der gekühlten Lösung Natriumnitrit (1 Mol.) in kleinen Portionen zugegeben. Die entstandene grüne Flüssigkeit wurde alsdann einige Zeit stehen gelassen und dann das gebildete Nitrosooxychinolin durch Ammoniak vorsichtig aus der salzsauren Lösung als gelbes Pulver gefällt, abfiltrirt und auf Tontellern getrocknet. Aus heissem absolutem Alkohol oder besser aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in schönen, goldgelben Nadelchen aus; in Aether ist sie schwer löslich und in Wasser gar nicht. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure geben mit ihr schwach gelbgefärbte Lösungen; mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt, entsteht schwach braune Lösung, aus der nach einiger Zeit ein Brei von kleinen rothen Kryställchen erhalten wurde, die die Nitroverbindung bilden. Mit verdünnter Natronlauge und mit Sodalösung entsteht grüne Lösung, aus der das Natriumsalz in kleinen grünen Nadeln erhalten wurde. Mengt man die freie Verbindung mit Zinnchlorür und übergiesst das Gemenge mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine helle, klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit das Reductionsproduct als Zinndoppelsalz in glänzenden Blättchen sich abscheidet. Das von der überschüssigen Salzsäure befreite Salz wird in Wasser gelöst und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem rothgefärbten Filtrat wird durch vorsichtigen Zusatz von fester Soda ein dicker Brei von weissen Nadelchen erhalten; diese wurden als dasselbe Amido-paraoxychinolin erkannt, das durch Reduction des Parabenzolsulfosäureazoparaoxychinolins schon von mir dargestellt war. Einen Schmelzpunkt besitzt die neue Nitrosoverbindung nicht. Durch das

Verhalten, mit Alkalien grüugefärbte Salze zu bilden, wird die Orthostellung der Nitrosogruppe zum Hydroxyl erkannt, und ergibt sich dies auch für die in diesen Berichten XXI, 1642 beschriebenen Azofarbstoffe und das Amidoparaoxychinolin.

Da die Ausbeute an Nitrosooxychinolin aus Oxychinolin fast quantitativ ist und bei der Reduction auch sehr gute Ausbeute an Amidooxychinolin giebt, und ferner die bei der Reduction des betreffenden Azofarbstoffes sich bildende Sulfanilsäure wegfällt, ist wohl dies der einfachere Weg, durch die Amidoverbindung zum Chinon des Chinolins zu gelangen.

Orthonitroparaoxychinolin,



Die oben erwähnte Nitroverbindung wurde mit nicht zu stark verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt. Es entstand eine braunrothe Lösung, die sehr schnell in reichlicher Menge einen rothen Krystallbrei abscheidet. Die neue Nitroverbindung wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie ist dimorph und wird aus verdünnter wässriger Lösung als feine, zu Büschel gruppirte Nadelchen von schwachgelber Farbe, aus concentrirter Lösung als rothbraune rhombische Blättchen erhalten. In kaltem Wasser löst sich die Nitroverbindung nur schwer, in heissem absolutem Alkohol leicht, in Aether und Chloroform gar nicht. In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung beim Erwärmen leicht, und wurde aus concentrirter Lösung das salzsaure Salz als feine weisse Nadelchen erhalten, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. Mit Alkalien bildet das Nitrooxychinolin leicht Salze und wurde das Kalisalz als prächtig orangegefärbte Nadelchen, das Natriumsalz als breite gelbbraun gefärbte Nadeln aus wässriger Lösung erhalten. Die bei 100⁰ getrocknete Substanz hat ihren Schmelzpunkt bei 134⁰ C. und lieferten 0.263 g bei 13⁰ C. und 752 mm B. 33 cem Stickstoff, also:

	Berechnet	Gefunden
N	14.73	14.67 pCt.

Chinolinchinon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde sowohl aus Parabenzol-sulfosäureazoparaoxychinolin, als auch aus Orthonitrosoparaoxychinolin erhaltenes Orthoamidoparaoxychinolin verarbeitet, und zwar mit gleich gutem Erfolge. Die salzsaure Lösung des Amidooxykörpers wurde etwas eingedampft, erkalten lassen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nun wurde Eisenchloridlösung in kleinem Ueberschuss auf einmal zugegeben. Nach dieser Oxydation färbt sich die rothe

Flüssigkeit sofort dunkel und scheidet einen rothbraun gefärbten Krystallbrei ab, der aus dem schwefelsauren Chinon des Chinolins besteht. Die Krystalle wurden abfiltrirt und auf Thontellern getrocknet. Um sie zu reinigen und umzukrystallisiren, wurden sie mit heissem Wasser übergossen und mit Chlorbaryum behandelt; während Baryumsulfat sich abscheidet, geht das Chinon als salzsaures Salz in Lösung und krystallisirt nach dem Einengen der Lösung in langen rothgelben Nadeln aus. Setzt man der warmen salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich sehr schnell das schwefelsaure Salz in gelben, rhombischen Blättchen aus. Bei der Einwirkung verdünnter Natronlauge oder Sodalösung tritt sofort Braunfärbung und Zersetzung ein. Mit Ammoniak entsteht eine grüne Lösung, die sich rasch von oben tiefblau färbt.

Eine Analyse des salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

0.5636 g der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 36 ccm Stickstoff bei 14° C. und 741 mm B. also:

	Berechnet	Gefunden
N	7.14	7.32 pCt.


Nimmt man die Oxydation in der Hitze und mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid vor, so entsteht eine tiefdunkle Lösung, aus der sich rasch olivengrüne, kleine Blättchen abscheiden, die sich ähnlich der in der Kälte erhaltenen Verbindung verhalten.

345. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Zur Kenntniss des Phtalimids.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Phtalimid ist vor längerer Zeit von S. Gabriel¹⁾ der Reduction unterworfen worden; indem er es in Dampfform, gemengt mit Wasserstoff, über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen leitete, erhielt er eine krystallisirte Base der Formel $C_{15}H_{11}N$, welche später²⁾ — gelegentlich der Versuche zur Synthese von Isochinolin-

derivaten — als 3 Phenylisochinolin, , erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1685.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XVIII, 3478.